

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-065164

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 09-225018

(71)Applicant : BROTHER IND LTD

(22)Date of filing : 21.08.1997

(72)Inventor : ENDO TERU

(54) DRY DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry developing toner which can prevent fogging in an image or white voids caused by the presence of a charge controlling agent and which can improve the fixing strength of an image to a printing paper by applying an org. fine powder on the surface of resin particles by mechanical impact force without using a charge controlling agent, and thereby, properly controlling the charge amt. of the toner by the org. fine powder.

SOLUTION: The surface of colored resin particles is coated with an org. fine powder having  $\leq 0.8 \mu\text{m}$  average particle size by mechanical impact force without incorporating a charge controlling agent so that the charge amt. of the toner is controlled by the org. fine powder. Thus, image fogging and white voids due to the presence of a charge controlling agent is prevented, and the fixing strength of an image to a printing paper is improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for dry developing characterized by a mean particle diameter covering an organic pulverized coal 0.8 micrometers or less with mechanical impulse force to the front face of the resin particle dyed by the color.

[Claim 2] The aforementioned organic pulverized coal is a toner for dry developing according to claim 1 characterized by being the pulverized coal formed from the acrylic resin, the fluorine system resin, or the silicon system resin.

[Claim 3] The claim 1 characterized by \*(ing) hydrophobic non-subtlety fine particles outside after covering the front face of the aforementioned resin particle with an organic pulverized coal, or a dry-developing toner according to claim 2.

[Claim 4] The amount of electrifications of the aforementioned toner is [ about ] per 1g of toners. -It is the toner for dry developing according to claim 1 to 3 characterized by being adjusted in the range of 2 - abbreviation -100microC.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention makes a principal component the resin particle dyed by the color. A copying machine, a printer, By covering an organic pulverized coal through the mechanical shock force on the front face of a resin particle, without using for a plotter, facsimile, etc. and using an electric charge control agent especially about the suitable toner for dry developing While it is possible to prevent the fogging of the picture which originates in existence of an electric charge control agent, and is generated, a white omission, etc., it is related with the toner for dry developing which can be improved in the fixing intensity of the picture over a printing form.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the toner for dry developing, from before, various kinds of toners are proposed and, naturally this seed toner requires positive or negative electrification nature on the image formation process used. In order in this case to receive the toner, to shift, and to give that electrification nature and to control the amount of electrifications, generally adding an electric charge control agent to a toner is performed. When the electron-donative color of a Nigrosine system etc. is used as an electric charge control agent when giving right electrification nature to a toner at this time, and giving negative electrification nature to a toner, the electronic receptiveness organic complex which consists of an oil-soluble auriferous color etc. as an electric charge control agent is used.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the above electric charge control agents are added to a toner, it is known that the electric charge control agent of what can perform electrification control of a toner will have big influence also about properties other than electrification control of a toner.

[0004] For example, a toner pollutes the photoconductor drum in image formation equipment at the time of image formation, the rest potential in the photo conductor on a photoconductor drum becomes high by this, and there is a problem on which the fogging of a picture is generated, and the rest potential of a photo conductor becomes low contrary to this, and the white omission of a picture is generated. Moreover, in the case of the toner for two-component system development, an electric charge control agent pollutes the carrier, and reduces the amount of electrifications of a toner, and the problem it becomes impossible to form a picture proper also has it.

[0005] While covering an organic pulverized coal through the mechanical shock force on the front face of a resin particle, without making this invention in order to cancel the aforementioned conventional trouble, and using an electric charge control agent While it is possible to prevent the fogging of the picture which originates in existence of an electric charge control agent, and is generated by adjusting the amount of electrifications of a toner proper by this organic pulverized coal, a white omission, etc. It aims at offering the toner for dry developing which can be improved in the fixing intensity of the picture over a printing form.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The toner for dry developing which starts a claim 1 in order to attain the aforementioned purpose is characterized by a mean particle diameter covering an organic pulverized coal 0.8 micrometers or less with mechanical impulse force to the front face of the resin particle dyed by the color. As opposed to the front face of the resin particle dyed in the toner for dry developing of a claim 1, without making an electric charge control agent contain Since a mean particle diameter covers an organic pulverized coal 0.8 micrometers or less with mechanical impulse force and adjusted the amount of electrifications of a toner through this organic pulverized coal It becomes possible to become possible to prevent the fogging of the picture which originates in existence of an electric charge control agent, and is generated, a white omission, etc., and to improve the fixing intensity of the picture over a printing form.

[0007] As for the aforementioned organic pulverized coal, it is desirable that it is the pulverized coal formed from the

acrylic resin, the fluorine system resin, or the silicon system resin as indicated by the claim 2 here.

[0008] Furthermore, the amount of electrifications of the aforementioned toner is [ about ] per 1g of toners as it is desirable to \*\* hydrophobic non-subtlety fine particles outside and it is indicated by the claim 4, after covering the front face of the aforementioned resin particle with an organic pulverized coal as indicated by the claim 3. -It is desirable to be adjusted in the range of 2 - abbreviation -100microC.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the toner for dry developing concerning this invention is explained based on the operation form which materialized this invention. Fundamentally, to the front face of the resin particle dyed by the color, the toner for dry developing concerning this operation form is obtained, when a mean particle diameter covers an organic pulverized coal 0.8 micrometers or less with mechanical impulse force.

[0010] The polymerization particle adjusted here as a resin particle by methods, such as a distributed polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, an emulsion-polymerization condensation method, and a seed polymerization method, is usable. Among this, the polymerization resin particle by which the polymerization was especially carried out by the distributed polymerization method is suitable. With a distributed polymerization method, a solvent is put in into a polymerization-reaction container. further A monomer, a dispersant, After raising the temperature of the system of reaction in a container and carrying out polymerization reaction from several hours for number 10 hours, while dividing particle dispersion liquid into a part for a solid content and liquid, agitating liquid supplying an initiator etc., and dissolving and inactive nitrogen gas replacing the inside of this container It is the method of collecting the particles which are solid contents and obtaining a resin particle.

[0011] Here, the concrete method of manufacturing a resin particle by the distributed polymerization method is explained. In order to manufacture a resin particle by the distributed polymerization method, the reactor which attached the agitator, the cooling pipe, the thermometer, the gas introduction pipe, etc. is filled up with a solvent, and a dispersant is dissolved in it. There, a monomer is mixed there and an initiator and a cross linking agent are dissolved further.

[0012] As a solvent, a methanol, ethanol, n-butanol, s-butanol, t-butanol, n-amyl alcohol, s-amyl alcohol, t-amyl alcohol, Isoamyl alcohol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, 2-ethyl butanol, 2-ethyl hexanol, 2-octanol, n-octanol, n-decanol, a cyclohexanol, n-hexanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 3-pentanol, a methyl cyclohexanol, One sort or two kinds or more can be used for alcohols, such as a 2-methyl-2-butanol, a 3-methyl-2-butanol, 3-methyl-1-butyne-3-oar, a 4-methyl-2-pentanol, and 3-methyl-1-pentyne-3-oar, mixing. furthermore, as an organic solvent used, using together with these alcohols For example, hydrocarbon solvents, such as a hexane, toluene, a cyclohexane, benzene, and a xylene, An ethyl benzyl ether, dibutyl ether, the dipropyl ether, The JIBEN gilet ether, a wood ether, a tetrahydrofuran, a vinyl methyl ether, Ether, such as vinyl ethyl ether, an acetaldehyde, an acetone, Ester and water, such as ketones, such as an acetophenone, a diisobutyl ketone, diisopropyl keton, and a cyclohexanone, an ethyl formate, ethyl acetate, methyl acetate, stearin acid ethyl, and a methyl salicylate, are raised. These solvents are used in order to adjust SP (solubility parameter) value of \*\*\*\*\*.

[0013] As a dispersant, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, hydroxypropylcellulose, a hydroxy propylmethyl (ethyl) cellulose, poly (12-hydroxy stearin acid), poly (styrene-b-dimethylsiloxane), a polyisobutylene, a polyacrylic acid, polyacrylic ester, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, 1-hexadecanol, etc. are mentioned. In order for the particle diameter of the resin particle manufactured among these dispersants to make it uniformly the narrow thing of particle size distribution, the combination of a polyvinyl pyrrolidone and a polyvinyl pyrrolidone, and 1-hexadecanol is desirable.

[0014] As a monomer, aromatic vinyls, such as styrene, vinyltoluene, and an alpha methyl styrene Methacrylic esters, such as methyl-methacrylate, ethyl-methacrylate, and methacrylic-acid 2-ethylhexyl Acrylic esters, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a butyl acrylate, and acrylic-acid ethylhexyl Vinyl esters, such as vinyl formate, vinyl acetate, and vinyl propionate Vinyl ether, such as a vinyl methyl ether and vinyl ethyl ether A methacrylic acid, an acrylic acid, maleic anhydrides, and these metal salts, The monomer of fluorine content, such as a monomer with functional groups, such as a methacrylic-acid diethylaminoethyl and an acrylic-acid diethylaminoethyl, methacrylic-acid TORIFURORO ethyl, and a methacrylic-acid tetrapod FURORO propyl, is mentioned. When application to OHP is taken into consideration, as for the resin particle used here as a binder particle of a toner, it is desirable for transparency to be high. Moreover, in order to acquire a good development picture, it is desirable for insulation to be high. Furthermore, in order to obtain good fixing nature highly [ in order not to be destroyed inside a developer / the dynamic intensity in ordinary temperature ], much heat energy is not required but it is desirable to soften by carrying out and to establish a drawn object. If the above is taken into consideration, especially when using a resin particle as a binder particle of a toner, it is desirable that it is the copolymer which makes a monomer what mixed styrene and one sort or two or more sorts in acrylic esters or methacrylic esters.

[0015] As an initiator, as an azo system hydrochloride system, 2 and 2'-azobis (2-methyl-N-phenyl propione amidine) dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [N-(4-chlorophenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [N-(4-hide ROKISHI phenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis [N-(4-aminophenyl)-2-methyl propione amidine] tetrahydro chloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-methyl-N-(phenylmethyl) propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-methyl-N-2-propenyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis (2-methyl propione amidine) dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [N-(2-hide ROKISHI ethyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [(2-5-methyl-2-imidazoline-2-IRU )propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(4, 5, 6, 7-tetrahydro-1H-1, 3-diazepine-2-IRU) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(3, 4, 5, 6-tetrahydro pyridine-2-IRU) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(5-hide ROKISHI -3, 4 and 5, 6-tetrahydro pyridine-2-IRU) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[1-(2-hide ROKISHI ethyl)-2-imidazoline-2-IRU] propane} dihydrochloride etc. is raised. As other azo system initiators, moreover, a 2 and 2'-azobisisobutyronitril, A - azobis MECHIRUBUCHIRO nitroglycerine nitril, and 2 and 2' 2, 2'-azobis-2-cyclo propyl propionitrile, 2 and 2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, - azobis cyclohexane-1-carbonitrile, and 1 and 1' 2, 2'-azobis (2, 4-dimethyl) valeronitrile, 2-FENIRAZO-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, 2, 2'-azobis - N, N'-dimethylene butylamine, etc. are raised. As an organic peroxide system initiator, moreover, benzoyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, Cumene hide ROKISHI peroxide, t-butyl hydronalium peroxide, Cyclohexanon peroxide, t-butyl peroxide, t-butyl par oxybenzoate, t-petit looper oxy--2-ethyl hexa NATO, t-butyl par OKISHIPABA rate, T-butylperoxy neodecanoate, 3 and 5, 5-trimethylhexanoyl peroxide, diisopropylbenzene hydronalium peroxide, lauroyl peroxide, dicumyl peroxide, etc. are raised. These initiators are used for a simple substance or two or more initiators, mixing.

[0016] As a cross linking agent, a divinylbenzene, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, butane JIORUJI (meta) acrylate, trimethylol-propane (TORI) methacrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned. In case the polymerization of the resin particle is carried out among these cross linking agents, when it takes into consideration using the copolymer which makes a monomer what mixed styrene and one sort or two or more sorts in acrylic esters or methacrylic esters, a divinylbenzene and ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate are desirable.

[0017] Next, in the aforementioned system of reaction, the back reaction mixture which terminated polymerization reaction is carried out a \*\* exception, the unnecessary dispersant and unnecessary monomer in reaction mixture are removed, and resin particles are collected. By distributing to a solvent and carrying out the collected resin particle a \*\* exception further, a resin particle is washed and 1 or the resin particle in which an impurity does not remain repeatedly 5 times is obtained for this operation.

[0018] Furthermore, dyeing processing by the color is performed and the resin particle generated as mentioned above is dyed. Dyeing processing is processing to dry after dyeing a resin particle in the dye liquor which distributed and dissolved the color at the solvent.

[0019] As a color usable to dyeing processing here for example, about a black system color Nippon Kayaku Co., Ltd. make Kayaset Black K-R, A-N, Kayalon Polyester Black S -200, EX-SF 300, G-SF, BR-SF, 2B-SF 200, TA-SF 200, AUL-S, etc., Orient chemical-industry incorporated company make Valifast Black 3806, 3810, and 3820, Oil Black BS, BY, B-85,860 grade, and Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumikaron Black S-BL, S-BF extra conc., S-RPD, S-XE 300%, etc., BASF A.G. make Basacryl Black X-BGW, NaozaponBlack X-51, X-55 grade, Taoka Chemical Co., Ltd. make The Hodogaya chemistry industrial stock formula company make, such as Oleosol Fast Black AR and RL Products made from ciba, such as Spilon Black BNH and MH special Orasol Black RLI, RL, CN, etc. are mentioned.

[0020] About a yellow system color, it is the Nippon Kayaku Co., Ltd. make. Kayaset Yellow K-CL, Kayalon Polyester Yellow 4 G-E, Kayalon Polyester Light Yellow 5 G-S, etc., Orient chemical-industry incorporated company make Water Yellow 6C, Valifast Yellow 1101, 1105, 3110, 3120, 4120, and 4126, Oplas Yellow 130, 140, Oil Yellow GG-S, 105, 107, 129, 818 grade, and Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumikaron Yellow SE-4G, SE-5G, SE-3GL conc., SE-RPD, Sumikaron Brilliant Flavine S-10G grade, Neozapon Yellow 081 by BASF A.G., Lurafix Yellow 138 grade, Taoka Chemical Co., Ltd. make Oleosol Fast Yellow 2G grade, product made from ciba Oracet Yellow 8 -- GF, GHS, etc. The Mitsui Toatsu Chemicals chemical-industry incorporated company make PS Yellow GG, MS Yellow HD-180 grade, \*\*\*\* color incorporated company make TS Yellow 118 cake, ESC Yellow 155, Sumiplast Yellow HLR, GC, etc. are mentioned.

[0021] About a Magenta system color, it is the Nippon Kayaku Co., Ltd. make. Kayaset Red K-BL, Kayacelon Red E-BF, SMS-5, SMS-12, Kayalon Polyester Red tangent line-SF, BR-S, BL-E, HL-SF, 3 BL-S200, AUL-S, Kayalon Polyester Light Red B-S200, Kayalon Polyester Rubine BL-S200 grade, Orient chemical-industry incorporated company make Water Red 27, Valifast Red 1306, 1355, 2303, 3311, and 3320, Valifast Orange 3210, Valifast Brown 2402, Oil Red 5B, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, such as Oil Pink 312 and Oil Brown BB Sumikaron Red E-FBL, E-RPD (E), S-RPD (S), Sumikaron Brilliant Red S-BF, S-BLF, SE-BL, SE-BGL, and SE-2BF, SE-3BL(N), etc.,

BASF A.G. make Zapon Red 395 and 471, Neozapon Pink 478, Lurafix Red 420, 430 grades, Taoka Chemical Co., Ltd. make Oleosol Fast Pink FB, Beyer company make, such as Rhodamine A, B, and B gran. Ceres Red 3R, Products made from ciba, such as Macrolux Red Violet R Orasol Red G, The Mitsui Toatsu Chemicals chemical-industry incorporated company make, such as Oracet Pink RP PS Red G, \*\*ized color incorporated company make, such as MS Magenta VP ESC Bordeaux 451, Sumiplast Violet B, RR, SumiplastRed FB, 3B, B-2, HF4G, AS, HL5B, Sumiplast Orange HRP, etc. are mentioned.

[0022] At a cyano \*\* color, it is the Nippon Kayaku Co., Ltd. make. Kayaset Blue N, K-floor line, MSB-13, Kayalon Polyester Blue BR-SF, T-S, Kayalon Polyester Light Blue BGL-S200, Kayalon Polyester Turq Blue GL-S200, Kayalon Polyester Blue Green FCT-S, etc., Orient chemical-industry incorporated company make Valifast Blue 1601, 1603, 1605, 2606, 3806, and 3820, Oil Blue #15, and # -- 613, 613, N14, BOS, etc. Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumikaron Brilliant Blue S-BL, Sumikaron Turquoise Blue S-GL, S-GLFgrain, etc., Zapon Blue 807 by BASF A.G., Neozapon Blue 807, Lurafix Blue590, 660 grades, Oleosol Fast Blue ELN by Taoka Chemical Co., Ltd. etc., Beyer company make Product made from Ceres Blue GN 01 grade and ciba Orasol Blue GL, TS Turq Blue 618 by \*\*-ized color incorporated company, such as GN and 2R, 606, ESC Blue 655, 660, Sumiplast BlueS, OA, etc. are mentioned.

[0023] As mentioned above, after dyeing a resin particle, placing processing of the mean particle diameter is carried out to the front face of the resin particle using impulse force with an organic mechanical pulverized coal 0.8 micrometers or less. This placing processing is performed for example, using a hybridization system. Moreover, as an organic pulverized coal, pulverized coals, such as an acrylic resin pulverized coal, a fluorine system resin pulverized coal, and a silicone resin pulverized coal, can be used. As an acrylic resin system pulverized coal here MP-1000 [ for example, ] by Soken Chemical & Engineering, Inc., 1100, 1201, 1220, 1400, 1401, 1450, 1451, 2701, 3100 and 4009, 4951 grades, 4146 by Nippon Paint Co., Ltd., 4149, N-30, 32, 70, 300 and 400, F-052, and 062 grades can be mentioned, and RUBURON L-5 by Daikin Industries, LTD., L-5F, and L-2 grade can be mentioned as a fluorine system resin pulverized coal. Furthermore, as a silicone resin pulverized coal, the toss pearl 105 grade by Toshiba Silicone, Inc. can be mentioned. In addition, a melamine formaldehyde condensate (for example, EPOSUTAS, S6 grade by NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.) can also be used.

[0024] Furthermore, as mentioned above, after placing processing of the organic pulverized coal is carried out to the front face of a resin particle, hydrophobic non-subtlety fine particles are \*\*(ed) outside. As hydrophobic non-subtlety fine particles, a silica, oxidization aluminum, titanium oxide, etc. can be used, for example. Hydrophobic non-subtlety fine particles act here as a fluid grant agent which gives a fluidity to a toner. As for the mean particle diameter of these hydrophobic non-subtlety fine particles, it is desirable that it is dozens of nm, and, as for the outside \*\*\*\*, it is desirable that it is 1 weight section - 3 weight section to the resin particle 100 weight section.

[0025] Then, the example of the toner for dry developing is explained.

[0026] (Example 1)

#### 1. Polymerization Distance (Manufacture of Resin Particle)

To the reactor which attached the agitator, the capacitor, the thermometer, and the gas introduction pipe Methanol The 218 weight sections 2-propanol 73 weight sections Polyvinyl pyrrolidone (K-30) 12 weight sections Styrene 77 weight sections Acrylic-acid n-butyl 23 weight sections alpha and alpha'-azobisisobutyronitril It heats [ while put in 6 weight sections, making it dissolve and agitating by 100rpm, and ] at 60 degrees C, purging nitrogen gas from a gas introduction pipe. After performing a polymerization for 11 hours, the polymerization of the divinylbenzene 2 weight section was put in and carried out for further 2 hours, and it cooled after that, and polymerization reaction was stopped. Collected the obtained resin particles the \*\* exception and the methanol washed, and leave it for 48 hours, it was made to dry at a room temperature, and the resin particle was obtained. When the particle diameter was measured for this resin particle by the Coulter counter (coal tar incorporated company make), the volume mean particle diameter was 7.0 micrometers.

#### [0027] 2. Dyeing Distance (Manufacture of Dyeing Particle)

The resin particle obtained as mentioned above was dyed according to the following.

[0028] Color After making the methanol saturated-solution 5 weight section of Kayalon Polyester Black S -200 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) distribute the aforementioned resin particle 1 weight section, it dyed by stirring for 1 hour at the temperature of 30 degrees C. In order to remove a still more superfluous color, the resin particle dyed at a rate of water / methanol mixed liquor 4 weight section was washed to the dyed resin particle 1 weight section. Then, collected the \*\* exception, and leave it for 48 hours, it was made to dry at a room temperature, and the dyeing particle was obtained. When the particle diameter was measured for this dyeing particle by the aforementioned Coulter counter, the volume mean particle diameter was 7.0 micrometers.

#### [0029] 3. Placing and Outside \*\*\*\*\* (Manufacture of Toner)

Hybridization system NSH-0 type (made in the Nara machine factory) is used, the organic pulverized-coal N-30(0.08 micrometer [ of particle diameters ], Nippon Paint Co., Ltd. make) 5 weight section was driven into the aforementioned dyeing particle 100 weight section, and it was made to cover with the bottom of rotational frequency 16200rpm and the conditions for [ time ] 1 minute on the front face of a dyeing particle. Next, the mechano mill (Okada elaborate incorporated company make) was used for the dyeing particle 100 weight section which covered this organic pulverized coal, stirring mixture of the canal silica (Wacker HDK H2000) 3 weight section was carried out, it **\*\***(ed) outside, and Toner A was obtained. When the particle diameter was measured for this toner A by the aforementioned Coulter counter, the volume mean particle diameter was 7.4 micrometers.

[0030] It is per g, when 1 weight section of this toner A and the electrification carrier (BM-5) 24 weight section were mixed and the amount of electrifications was measured about the toner A obtained as mentioned above using the amount measuring device of blowing-off fine-particles electrifications (Toshiba Chemical CORP. make). - It was 2.0microC. This measurement result is shown in drawing 1 .

[0031] Furthermore, the toner cartridge of the LASER beam printer (micro line by Oki Electric Industry Co., Ltd. 600CL) of marketing of this toner A was filled up, image formation was performed on the printing form, and the fixing intensity of the picture over a printing form and the offset state of a picture were evaluated.

[0032] Evaluation of fixing intensity was performed here as follows. First, after performing black solid printing and being established by the aforementioned printer, the transmittance factor density of a black solid portion was measured using the Macbeth transmittance factor density meter. Next, the transmittance factor density of a black solid printing side was again measured for the black solid printing side after 5 round-trip **\*\*\*\*\*** by the white cheesecloth using friction test machine radiographic-200 (made in the Daiei, Inc. science precision equipment factory). And fixing intensity was evaluated by comparing the transmittance factor density value of the black solid printing side before grinding by the white cheesecloth, after grinding. Moreover, connivance estimated the offset state of a picture.

[0033] The transmittance factor density of the black solid printing side before showing the evaluation result of the aforementioned fixing intensity in drawing 2 and grinding in the case of Toner A is 3.45, and the transmittance factor density after grinding is 3.46. Thus, the difference of a transmittance factor density is -0.01, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0034] (Example 2) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal MP-1450(0.25 micrometer [ of particle diameters ], Soken Chemical & Engineering, Inc. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned hydrophobic silica 3 weight section was **\*\***(ed) outside, and Toner B was obtained.

[0035] When the measurement same about this toner B as the above was performed, the volume mean particle diameter is 7.8 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 3.1microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner B and an offset state as an example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 2.69, and the transmittance factor density after grinding is 2.68. Thus, the difference of a transmittance factor density is +0.01, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0036] (Example 3) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal N-32(0.08 micrometer [ of particle diameters ], Nippon Paint Co., Ltd. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned hydrophobic silica 3 weight section was **\*\***(ed) outside, and Toner C was obtained.

[0037] When the measurement same about this toner C as the above was performed, the volume mean particle diameter is 7.3 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 5.5microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner C and an offset state as an example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 3.26, and the transmittance factor density after grinding is 3.28. Thus, the difference of a transmittance factor density is -0.02, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0038] (Example 4) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal MP-1000(0.4 micrometer [ of particle diameters ], Soken Chemical & Engineering, Inc. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned canal silica 3 weight section was **\*\***(ed) outside, and Toner D was obtained.

[0039] When the measurement same about this toner D as the above was performed, the volume mean particle diameter is 7.9 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 15.0microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner D and an offset state as an



example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 2.49, and the transmittance factor density after grinding is 2.49. Thus, the difference of a transmittance factor density is \*\*0.00, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0040] (Example 5) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal toss pearl 105(0.5 micrometer [ of particle diameters ], Toshiba Silicone, Inc. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned canal silica 3 weight section was \*\*(ed) outside, and Toner E was obtained.

[0041] When the measurement same about this toner E as the above was performed, the volume mean particle diameter is 8.0 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 27.2microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner E and an offset state as an example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 2.98, and the transmittance factor density after grinding is 2.98. Thus, the difference of a transmittance factor density is \*\*0.00, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0042] (Example 6) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal RUBURON L-2(0.3 micrometer [ of particle diameters ], Daikin Industries, LTD. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned canal silica 3 weight section was \*\*(ed) outside, and Toner F was obtained.

[0043] When the measurement same about this toner F as the above was performed, the volume mean particle diameter is 7.8 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 39.2microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner F and an offset state as an example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 3.11, and the transmittance factor density after grinding is 3.11. Thus, the difference of a transmittance factor density is \*\*0.00, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0044] (Example 7) After obtaining a dyeing particle like the case of an example 1 and driving in the organic pulverized-coal N-70(0.09 micrometer [ of particle diameters ], Nippon Paint Co., Ltd. make) 5 weight section to the dyeing particle 100 weight section, the aforementioned canal silica 3 weight section was \*\*(ed) outside, and Toner G was obtained.

[0045] When the measurement same about this toner G as the above was performed, the volume mean particle diameter is 7.1 micrometers, and the amount of electrifications is per g. - It was 88.2microC (refer to drawing 1 ). Moreover, when the measurement evaluation same about the fixing intensity of this toner G and an offset state as an example 1 is performed, as shown in drawing 2 , the transmittance factor density of the black solid printing side before grinding is 2.58, and the transmittance factor density after grinding is 2.61. Thus, the difference of a transmittance factor density is -0.03, and there is almost no difference, therefore it turns out that fixing intensity is good. Moreover, it was not checked about offset, either.

[0046] Based on each example described above, as for each toner A-G, by showing negative electrification nature and covering an organic pulverized coal to a dyeing particle shows that the amount of electrifications of a toner is increasing.

[0047]

[Effect of the Invention] In the toner for dry developing which starts a claim 1 as explained above Since a mean particle diameter covers an organic pulverized coal 0.8 micrometers or less with mechanical impulse force and adjusted the amount of electrifications of a toner through this organic pulverized coal to the front face of the dyed resin particle, without making an electric charge control agent contain It becomes possible to become possible to prevent the fogging of the picture which originates in existence of an electric charge control agent, and is generated, a white omission, etc., and to improve the fixing intensity of the picture over a printing form.



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

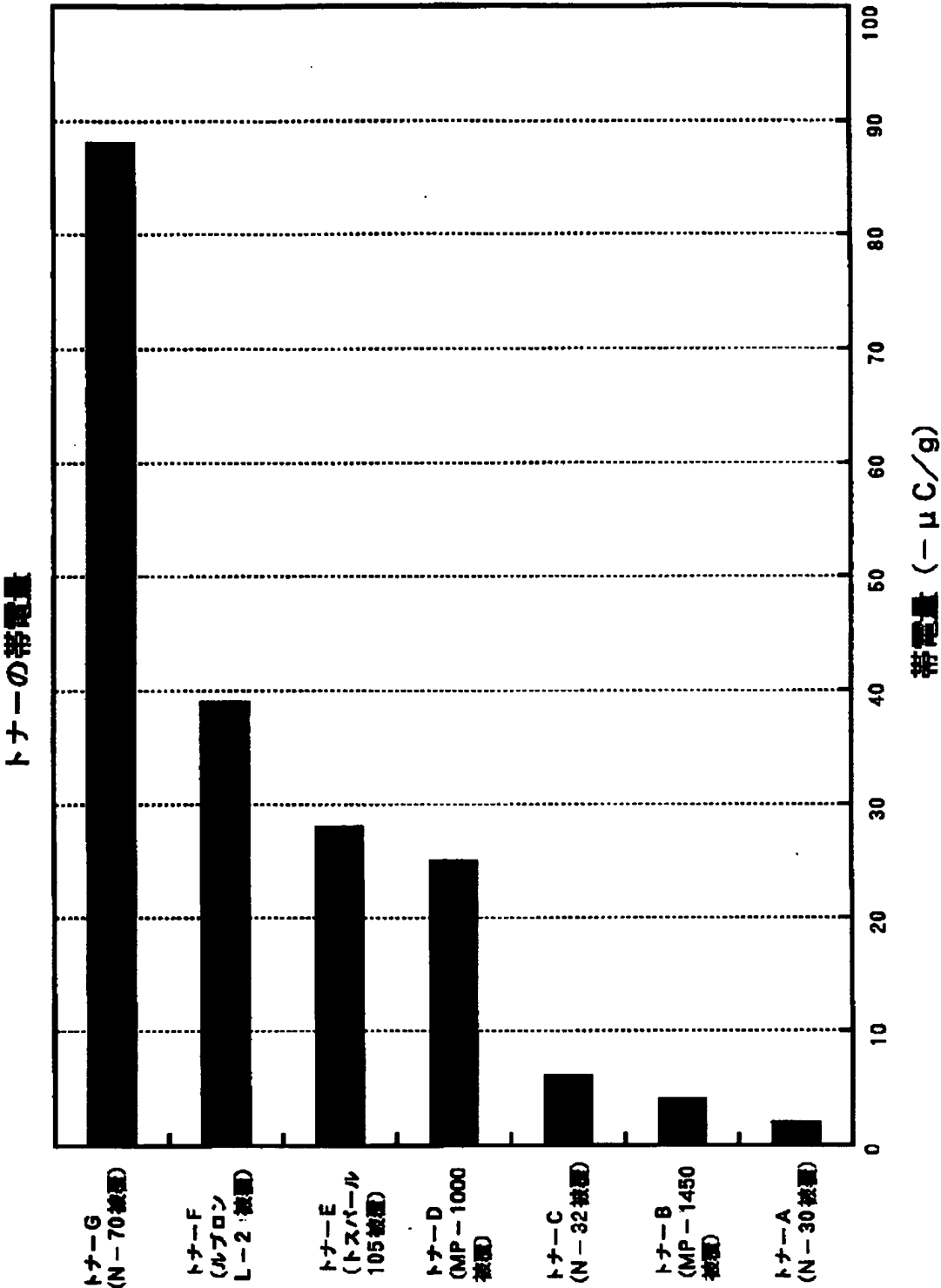
## DRAWINGS

## [Drawing 2]

## 定着強度評価の結果

	捺る前の黒ベタの 透過濃度	捺った後の黒ベタの 透過濃度	透過濃度の 差	定着強度の 判定
トナーA (N-30被覆)	3.45	3.46	- 0.01	良好
トナーB (MP-1450被覆)	2.69	2.68	+ 0.01	良好
トナーC (N-32被覆)	3.26	3.28	- 0.02	良好
トナーD (MP-1000被覆)	2.49	2.49	± 0.00	良好
トナーE (トスパール105被覆)	2.98	2.98	± 0.00	良好
トナーF (ルブロンL-2被覆)	3.11	3.11	± 0.00	良好
トナーG (N-70被覆)	2.58	2.61	- 0.03	良好

## [Drawing 1]



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CORRECTION or AMENDMENT**


---

[Official Gazette Type] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law.

[Section partition] The 2nd partition of the 6th section.

[Date of issue] February 9, Heisei 13 (2001. 2.9)

[Publication No.] JP, 11-65164, A.

[Date of Publication] March 5, Heisei 11 (1999. 3.5)

[\*\*\*\* format] Open patent official report 11-652.

[Filing Number] Japanese Patent Application No. 9-225018.

[The 7th edition of International Patent Classification]

G03G 9/08 .

9/09 .

[FI]

G03G 9/08

372 .

361 .

374 .

[Procedure revision]

[Filing Date] March 16, Heisei 12 (2000. 3.16)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] DRAWINGS

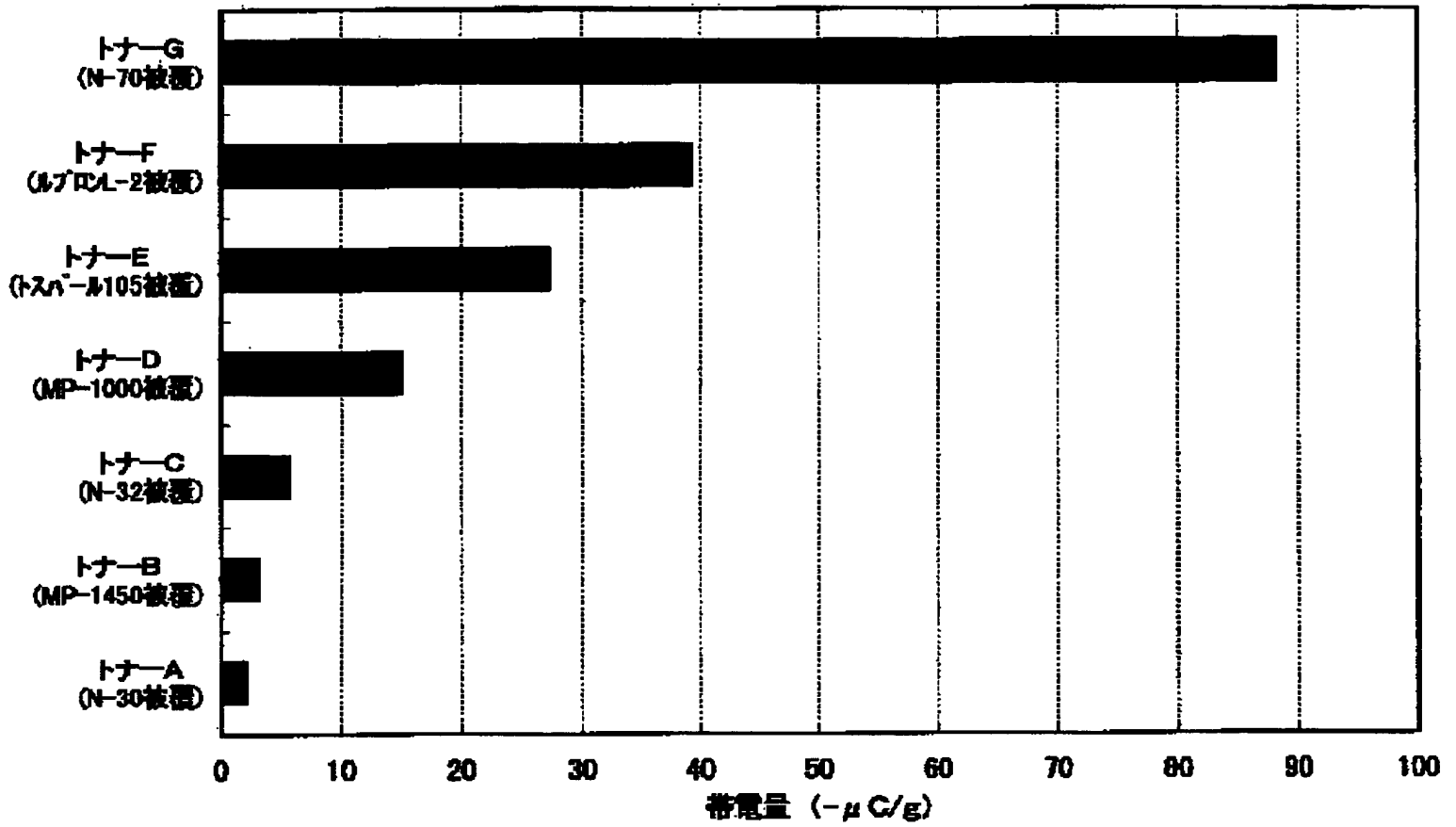
[Item(s) to be Amended] Drawing 1.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[Drawing 1]

## トナーの帯電量



[Translation done.]

**DRY DEVELOPING TONER**

Patent Number: JP11065164  
Publication date: 1999-03-05  
Inventor(s): ENDO TERU  
Applicant(s): BROTHER IND LTD  
Requested Patent: JP11065164  
Application: JP19970225018  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/09  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dry developing toner which can prevent fogging in an image or white voids caused by the presence of a charge controlling agent and which can improve the fixing strength of an image to a printing paper by applying an org. fine powder on the surface of resin particles by mechanical impact force without using a charge controlling agent, and thereby, properly controlling the charge amt. of the toner by the org. fine powder.

**SOLUTION:** The surface of colored resin particles is coated with an org. fine powder having  $\leq 0.8 \mu\text{m}$  average particle size by mechanical impact force without incorporating a charge controlling agent so that the charge amt. of the toner is controlled by the org. fine powder. Thus, image fogging and white voids due to the presence of a charge controlling agent is prevented, and the fixing strength of an image to a printing paper is improved.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-65164

(43)公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/08  
9/09

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 2

3 6 1

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-225018

(22)出願日 平成9年(1997) 8月21日

(71)出願人 000005267

ブラザー工業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号

(72)発明者 遠藤 輝

名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー

工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 山中 郁生 (外2名)

(54)【発明の名称】 乾式現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 荷電制御剤を使用することなく樹脂粒子の表面に有機微粉体を機械的衝撃力を介して被覆するとともに、かかる有機微粉体によりトナーの帯電量を適正に調整することにより、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止することが可能であり、さらに、印字用紙に対する画像の定着強度を向上することが可能な乾式現像用トナーを提供する。

【解決手段】 荷電制御剤を含有させることなく、染着された樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆し、かかる有機微粉体を介してトナーの帯電量を調整するように構成し、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止し、また、印字用紙に対する画像の定着強度を向上する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 染料により染着した樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆したことを特徴とする乾式現像用トナー。

【請求項2】 前記有機微粉体は、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、又はケイ素系樹脂から形成された微粉体であることを特徴とする請求項1に記載の乾式現像用トナー。

【請求項3】 前記樹脂粒子の表面を有機微粉体にて被覆した後、疎水性無機微粉体が外添されたことを特徴とする請求項1もしくは請求項2に記載の乾式現像トナー。

【請求項4】 前記トナーの帯電量は、トナー1グラムあたり約 $-2\sim-100\mu\text{C}$ の範囲で調整されたことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の乾式現像用トナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、染料により染着された樹脂粒子を主成分とし、複写機、プリンタ、プロッタ、およびファクシミリ等に利用して好適な乾式現像用トナーに関し、特に、荷電制御剤を使用することなく樹脂粒子の表面に有機微粉体を機械的な衝撃力を介して被覆することにより、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止することが可能であるとともに、印字用紙に対する画像の定着強度を向上することが可能な乾式現像用トナーに関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】乾式現像用トナーについては、従来より、各種のトナーが提案されており、この種トナーでは、その使用される画像形成プロセス上、当然に正又は負の帯電性が要求される。かかる場合、トナーに対していずれかの帯電性を付与し、また、その帯電量を制御するため、一般に、トナーに荷電制御剤を加えることが行われている。このとき、トナーに正帯電性を付与する場合には、荷電制御剤としてニグロシン系の電子供与性染料等が使用され、また、トナーに負帯電性を付与する場合には、荷電制御剤として油性含金染料等からなる電子受容性有機錯体が使用されている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のような荷電制御剤をトナーに付加した場合、トナーの帯電制御を行うことはできるものの、荷電制御剤はトナーの帯電制御以外の特性についても大きな影響を与えることが知られている。

【0004】例えば、画像形成時にトナーが画像形成装置内の感光ドラムを汚染し、これにより感光ドラム上の感光体における残留電位が高くなって画像のかぶりが発生されたり、また、これとは逆に、感光体の残留電位が

低くなって画像の白抜けが発生されたりする問題がある。また、2成分系現像用トナーの場合、荷電制御剤がそのキャリアを汚染してトナーの帯電量を低下させてしまい、適正に画像を形成できなくなる問題もある。

【0005】本発明は前記従来の問題点を解消するためになされたものであり、荷電制御剤を使用することなく樹脂粒子の表面に有機微粉体を機械的な衝撃力を介して被覆するとともに、かかる有機微粉体によりトナーの帯電量を適正に調整することにより、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止することが可能であるとともに、印字用紙に対する画像の定着強度を向上することが可能な乾式現像用トナーを提供することを目的とする。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため請求項1に係る乾式現像用トナーは、染料により染着した樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆したことを特徴とする。請求項1の乾式現像用トナーでは、荷電制御剤を含有させることなく、染着された樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆し、かかる有機微粉体を介してトナーの帯電量を調整するようにしたので、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止することが可能となり、また、印字用紙に対する画像の定着強度を向上することが可能となる。

【0007】ここに、請求項2に記載されているように、前記有機微粉体は、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、又はケイ素系樹脂から形成された微粉体であることが望ましい。

【0008】更に、請求項3に記載されているように、前記樹脂粒子の表面を有機微粉体にて被覆した後、疎水性無機微粉体が外添されることが望ましく、また、請求項4に記載されているように、前記トナーの帯電量は、トナー1グラムあたり約 $-2\sim-100\mu\text{C}$ の範囲で調整されることが望ましい。

**【0009】**

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る乾式現像用トナーについて、本発明を具体化した実施形態に基づき説明する。本実施形態に係る乾式現像用トナーは、基本的に、染料により染着した樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆することにより得られる。

【0010】ここに、樹脂粒子としては、分散重合、懸濁重合、乳化重合、乳化重合凝集法、シード重合法等の方法によって調整される重合粒子が使用可能である。この内、特に、分散重合法により重合された重合樹脂粒子が好適である。分散重合法とは、重合反応容器中に溶媒を入れ、更にモノマー、分散剤、開始剤等を投入して溶解し、また、この容器中を不活性窒素ガスで置換しつつ



液を攪拌しながら容器中の反応系の温度を上昇させ、数時間から数十時間重合反応させた後、粒子分散液を固形分と液分に分離するとともに、固形分である粒子を回収して樹脂粒子を得る方法である。

【0011】ここで、分散重合法により樹脂粒子を製造する具体的方法について説明する。分散重合法により樹脂粒子を製造するには、攪拌機、冷却管、温度計、ガス導入管等を付した反応器に、溶媒を充填し、分散剤を溶解する。そこへ、モノマーを混合し、更に開始剤、架橋剤を溶解する。

【0012】溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*s*-アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、*n*-オクタノール、*n*-デカノール、シクロヘキサノール、*n*-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、3-ペンタノール、メチルシクロヘキサノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール等のアルコール類を1種または2種類以上を混合して使用することができる。さらに、これらのアルコール類と併用して使用する有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素溶媒、エチルベンジルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジレエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のエーテル類、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ステアリン酸エチル、サリチル酸メチル等のエステル類と水があげられる。これらの溶媒は、反応素のSP（溶解度パラメータ）値を調整するため等に用いられる。

【0013】分散剤としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチル（エチル）セルロース、ポリ（1,2-ヒドロキシステアリン酸）、ポリ（スチレン-*b*-ジメチルシロキサン）、ポリイソブチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、1-ヘキサデカノール等が挙げられる。これらの分散剤のうち、製造する樹脂粒子の粒子径が均一で、かつ粒度分布の狭いものにするためには、ポリビニルピロリドン、およびポリビニルピロリドンと1-ヘキサデカノールとの組み合わせが望ましい。

【0014】モノマーとしては、スチレン、ビニルトル

エン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸、およびこれらの金属塩、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等の官能基をもつ単量体、メタクリル酸トリフロロエチル、メタクリル酸テトラフロロプロピル等のフッ素含有の単量体が挙げられる。ここに、トナーのバインダー粒子として用いられる樹脂粒子は、OHPへの適用を考慮すると、透明性が高いことが望ましい。また、良好な現像画像を得るためには、絶縁性が高いことが望ましい。さらに、現像装置の内部で破壊されないためには、常温での力学的強度が高い必要があり、かつ良好な定着性を得るために、多くの熱エネルギーを要せずして軟化し、被描画物に定着されることが望ましい。以上を勘案すると、樹脂粒子をトナーのバインダー粒子として用いる場合には、特に、スチレンと、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類のうち1種または複数種とを混合したものを単量体とする共重合体であることが望ましい。

【0015】開始剤としてはアゾ系塩酸塩系として、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[(2-5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド等があげられる。ま

た、その他のアゾ系開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスメチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-シクロプロピルプロピオニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル)バレロニトリル、2-フェニラゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-N,N'-ジメチレンイソブチラミジン等があげられる。また、有機過酸化化物系開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロキシパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサナート、t-ブチルパーオキシババレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等があげられる。これらの開始剤を単体または複数の開始剤を混合して使用する。

【0016】架橋剤としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(トリ)メタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの架橋剤のうち、樹脂粒子を重合する際に、スチレンと、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類のうち1種または複数種とを混合したものを単量体とする共重合体を用いることを考慮すると、ジビニルベンゼン、およびエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが望ましい。

【0017】次に、前記反応系において、重合反応を終了させた後反応液を汙別して、反応液中の不要な分散剤やモノマーを取り除き、樹脂粒子を回収する。回収した樹脂粒子を溶媒に分散して、さらに汉別することによって、樹脂粒子を洗浄し、この操作を1乃至5回繰り返して不純物の残っていない樹脂粒子を得る。

【0018】更に、前記のように生成された樹脂粒子は、染料による染色処理が行われて染色される。染色処理は、染料を溶媒に分散・溶解した染液中で樹脂粒子を染色した後、乾燥させる処理である。

【0019】ここに、染色処理に使用可能な染料として例えば、ブラック系染料については、日本化薬株式会社製の Kayaset Black K-R、A-N、Kayalon Polyester Black S-200、EX-SF 300、G-SF、BR-SF、2B-SF 200、TA-SF 200、AUL-S等、オリエント化学工業株式会社製の Valifast Black 3806、3810、3820、Oil Black BS、BY、B-85、860等、住友化学工業株式会社製の Sumikaron Black S-BL、S-BF extra conc.、S-RPD、S-XE 300%等、BASF社製の Basacryl Black X-BGW、NaozaponBlack X-5

1、X-55等、田岡化学工業株式会社製の Oleosol Fast Black AR、RL等、保土谷化学工業株式会社製の Spilon Black BNH、MH special等、ciba社製の Orasol Black RLI、RL、CN等が挙げられる。

【0020】イエロー系染料については、日本化薬株式会社製の Kayaset Yellow K-CL、Kayalon Polyester Yellow 4G-E、Kayalon Polyester Light Yellow 5G-S等、オリエント化学工業株式会社製の Water Yellow 6C、Valifast Yellow 1101、1105、3110、3120、4120、4126、Oplas Yellow 130、140、Oil Yellow GG-S、105、107、129、818等、住友化学工業株式会社製の Sumikaron Yellow SE-4G、SE-5G、SE-3GL conc.、SE-RPD、Sumikaron Brilliant Flavine S-10G等、BASF社製の Neozapon Yellow 081、Lurafix Yellow 138等、田岡化学工業株式会社製の Oleosol Fast Yellow 2G等、ciba社製の Oracet Yellow 8GF、GHS等、三井東圧化学工業株式会社製の PS Yellow GG、MS Yellow HD-180等、住化カラー株式会社製の TS Yellow 118 cake、ESC Yellow 155、Sumiplast Yellow HLR、GC等が挙げられる。

【0021】マゼンタ系染料については、日本化薬株式会社製の Kayaset Red K-BL、Kayacelon Red E-BF、SMS-5、SMS-12、Kayalon Polyester Red TL-SF、BR-S、BL-E、HL-SF、3BL-S200、AUL-S、Kayalon Polyester Light Red B-S200、Kayalon Polyester Rubine BL-S200等、オリエント化学工業株式会社製の Water Red 27、Valifast Red 1306、1355、2303、3311、3320、Valifast Orange 3210、Valifast Brown 2402、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Brown BB等、住友化学工業株式会社製の Sumikaron Red E-FBL、E-RPD(E)、S-RPD(S)、Sumikaron Brilliant Red S-BF、S-BLF、SE-BL、SE-BGL、SE-2BF、SE-3BL(N)等、BASF社製の Zapon Red395、471、Neozapon Pink 478、Lurafix Red 420、430等、田岡化学工業株式会社製の Oleosol Fast Pink FB、Rhodamine A、B、B gran.等、バイエル社製の Ceres Red 3R、Macrole x Red Violet R等、ciba社製の Orasol Red G、Oracet Pink RP等、三井東圧化学工業株式会社製の PS Red G、MS Magenta VP等、住化カラー株式会社製の ESC Bordeaux 451、Sumiplast Violet B、RR、SumiplastRed F B、3B、B-2、HF4G、AS、HL5B、Sumiplast Orange HRP等が挙げられる。

【0022】シアン系染料では、日本化薬株式会社製の Kayaset Blue N、K-FL、MSB-13、Kayalon Polyester Blue BR-SF、T-S、Kayalon Polyester Light Blue BGL-S 200、Kayalon Polyester Turq Blue GL-S200、Kayalon Polyester Blue Green FCT-S等、オリエント化学工業株式会社製の Valifast Blue 1601、1603、1605、2606、3806、3820、Oil Blue #15、#613、613、N14、BOS等、住友化学工業株式会社製の Sumikaron Brilliant Blue S-BL、Sumikaron Turquoise Blue S-GL、S-GLFgrain等、BASF社製の Zapon Blue 807、Neozapon Blue 807、L

urafix Blue590、660等、田岡化学工業株式会社製の OI eosol Fast Blue ELN等、バイエル社製の Ceres Blue G N 01等、c i b a 社製の Orasol Blue GL、GN、2R等、住化カラー株式会社製の TS Turq Blue 618、606、ESC Blue 655、660、Sumiplast BlueS、0A等が挙げられる。

【0023】前記のように、樹脂粒子を染着した後、その樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体が機械的な衝撃力を利用して打ち込み処理される。かかる打ち込み処理は、例えば、ハイブリダイゼーションシステムを使用して行われる。また、有機微粉体としては、アクリル系樹脂微粉体、フッ素系樹脂微粉体、ケイ素樹脂微粉体等の微粉体を使用できる。ここに、アクリル樹脂系微粉体としては、例えば、綜研化学株式会社製の MP-1000、1100、1201、1220、1400、1401、1450、1451、2701、3100、4009、4951等、日本ペイント株式会社製の 4146、4149、N-30、32、70、300、400、F-052、062等を挙げることができ、また、フッ素系樹脂微粉体としては、ダイキン工業株式会社製の ルブロン L-5、L-5F、

メタノール  
2-プロパノール  
ポリビニルピロリドン (K-30)  
スチレン  
アクリル酸 n-ブチル  
 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

を入れて溶解させ、 $100\text{rpm}$ で撹拌しながら、またガス導入管より窒素ガスをパージしながら $60^\circ\text{C}$ に加熱する。11時間重合を行った後、ジビニルベンゼン2重量部を入れてさらに2時間重合し、その後冷却して重合反応を停止させた。得られた樹脂粒子を汙別回収し、メタノールで洗浄し、室温で48時間放置して乾燥させて樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を、コールターカウンター（コールター株式会社製）により粒子径を測定したところ、体積平均粒子径が $7.0\mu\text{m}$ であった。

【0027】2. 染着行程（染着粒子の製造）  
前記のように得られた樹脂粒子を以下に従って染着した。

【0028】染料 Kayalon Polyester Black S-200（日本化薬株式会社製）のメタノール飽和溶液5重量部に、前記樹脂粒子1重量部を分散させた後、温度 $30^\circ\text{C}$ で1時間撹拌して染着を行った。さらに過剰な染料を取り除くために、染着された樹脂粒子1重量部に対して、水/メタノール混合液4重量部の割合で、染着された樹脂粒子を洗浄した。その後、汉別回収し室温で48時間放置して乾燥させて染着粒子を得た。この染着粒子を前記コールターカウンターにより粒子径を測定したところ、体積平均粒子径が $7.0\mu\text{m}$ であった。

【0029】3. 打ち込みおよび外添行程（トナーの製造）

L-2等を挙げることができる。更に、ケイ素樹脂微粉体としては、東芝シリコン株式会社製のトスパール105等を挙げることができる。その他、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物（例えば、株式会社日本触媒製のエポスターS、S6等）も使用することができる。

【0024】更に、前記のように、樹脂粒子の表面に対して有機微粉体が打ち込み処理された後、疎水性無機微粉体が外添される。疎水性無機微粉体としては、例えば、シリカ、酸化アルミ、酸化チタンなどが使用できる。ここに、疎水性無機微粉体は、トナーに流動性を付与する流動性付与剤として作用する。かかる疎水性無機微粉体の平均粒子径は、数十nmであることが望ましく、また、その外添量は、樹脂粒子100重量部に対して、1重量部～3重量部であることが望ましい。

【0025】続いて、乾式現像用トナーの実施例について説明する。

【0026】（実施例1）

1. 重合行程（樹脂粒子の製造）

撹拌機、コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した反応装置に、

218重量部  
73重量部  
12重量部  
77重量部  
23重量部  
6重量部

前記染着粒子100重量部に、ハイブリダイゼーションシステムNSH-0型（奈良機械製作所製）を用いて、回転数 $16200\text{rpm}$ 、時間1分間の条件下で、有機微粉体N-30（粒子径 $0.08\mu\text{m}$ 、日本ペイント株式会社製）5重量部を打ち込み、染着粒子の表面に被覆させた。次に、この有機微粉体を被覆した染着粒子100重量部に、メカノミル（岡田精工株式会社製）を用いて、疎水シリカ（ワッカー社製 HDK H2000）3重量部を撹拌混合し外添してトナーAを得た。このトナーAを前記コールターカウンターにより粒子径を測定したところ、体積平均粒子径が $7.4\mu\text{m}$ であった。

【0030】前記のように得られたトナーAについて、このトナーAの1重量部と帯電キャリア（BM-5）24重量部とを混合して、ブローオフ粉体帯電量測定装置（東芝ケミカル株式会社製）を用いて帯電量を測定したところ、1グラムあたり $-2.0\mu\text{C}$ であった。この測定結果が図1に示されている。

【0031】更に、このトナーAを市販のレーザープリンタ（沖電気工業社製マイクロライン600CL）のトナーカートリッジに充填して印字用紙上に画像形成を行い、印字用紙に対する画像の定着強度及び画像のオフセット状態を評価した。

【0032】ここに、定着強度の評価は次のように行った。まず、前記プリンタで黒ベタ印字を行って定着した

後、マクベス透過濃度計を用いて黒ベタ部分の透過濃度を測定した。次に、摩擦試験器RT-200（株式会社大栄科学精器製作所製）を用いて黒ベタ印字面を白綿布により5往復擦った後、再び黒ベタ印字面の透過濃度を測定した。そして、白綿布により擦る前と擦った後における黒ベタ印字面の透過濃度値を比較することにより、定着強度を評価した。また、画像のオフセット状態については黙視にて評価した。

【0033】前記定着強度の評価結果が図2に示されており、トナーAの場合、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は3.45であり、また、擦った後の透過濃度は3.46である。このように透過濃度の差は、-0.01であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0034】（実施例2）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体MP-1450（粒子径0.25 $\mu$ m、綜研化学株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水性シリカ3重量部を外添してトナーBを得た。

【0035】このトナーBについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が7.8 $\mu$ m、帯電量が1グラムあたり-3.1 $\mu$ Cであった（図1参照）。また、このトナーBの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は2.69であり、また、擦った後の透過濃度は2.68である。このように透過濃度の差は、+0.01であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0036】（実施例3）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体N-32（粒子径0.08 $\mu$ m、日本ペイント株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水性シリカ3重量部を外添してトナーCを得た。

【0037】このトナーCについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が7.3 $\mu$ m、帯電量が1グラムあたり-5.5 $\mu$ Cであった（図1参照）。また、このトナーCの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は3.26であり、また、擦った後の透過濃度は3.28である。このように透過濃度の差は、-0.02であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0038】（実施例4）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体MP-1000（粒子径0.4 $\mu$ m、綜

研化学株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水シリカ3重量部を外添してトナーDを得た。

【0039】このトナーDについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が7.9 $\mu$ m、帯電量が1グラムあたり-15.0 $\mu$ Cであった（図1参照）。また、このトナーDの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は2.49であり、また、擦った後の透過濃度は2.49である。このように透過濃度の差は、±0.00であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0040】（実施例5）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体トスパール105（粒子径0.5 $\mu$ m、東芝シリコン株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水シリカ3重量部を外添してトナーEを得た。

【0041】このトナーEについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が8.0 $\mu$ m、帯電量が1グラムあたり-27.2 $\mu$ Cであった（図1参照）。また、このトナーEの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は2.98であり、また、擦った後の透過濃度は2.98である。このように透過濃度の差は、±0.00であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0042】（実施例6）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体ルブロンL-2（粒子径0.3 $\mu$ m、ダイキン工業株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水シリカ3重量部を外添してトナーFを得た。

【0043】このトナーFについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が7.8 $\mu$ m、帯電量が1グラムあたり-39.2 $\mu$ Cであった（図1参照）。また、このトナーFの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は3.11であり、また、擦った後の透過濃度は3.11である。このように透過濃度の差は、±0.00であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0044】（実施例7）実施例1の場合と同様にして染着粒子を得た後、その染着粒子100重量部に対して、有機微粉体N-70（粒子径0.09 $\mu$ m、日本ペイント株式会社製）5重量部を打ち込んだ後、前記疎水シリカ3重量部を外添してトナーGを得た。

【0045】このトナーGについて前記と同一の測定を行ったところ、その体積平均粒子径が $7.1\mu\text{m}$ 、帯電量が1グラムあたり $-88.2\mu\text{C}$ であった(図1参照)。また、このトナーGの定着強度、オフセット状態について実施例1と同様の測定評価を行ったところ、図2に示すように、擦る前の黒ベタ印字面の透過濃度は2.58であり、また、擦った後の透過濃度は2.61である。このように透過濃度の差は、 $-0.03$ であって殆ど差はなく、従って、定着強度は良好であることが分かる。また、オフセットについても確認されなかった。

【0046】以上に記述した各実施例に基づき、各トナーA～Gは、負の帯電性を示しており、また、有機微粉体を染着粒子に被覆することによりトナーの帯電量が増加していることが分かる。

【0047】

【発明の効果】以上説明した通り請求項1に係る乾式現像用トナーでは、荷電制御剤を含有させることなく、染着された樹脂粒子の表面に対して、平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の有機微粉体を機械的な衝撃力により被覆し、かかる有機微粉体を介してトナーの帯電量を調整するようにしたので、荷電制御剤の存在に起因して発生する画像のかぶり、白抜け等を防止することが可能となり、また、印字用紙に対する画像の定着強度を向上することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーA～トナーGの帯電量を示すグラフである。

【図2】トナーA～トナーGについて行った定着強度の評価結果を示す表である。

【図2】

定着強度評価の結果

	擦る前の黒ベタの透過濃度	擦った後の黒ベタの透過濃度	透過濃度の差	定着強度の判定
トナーA (N-30被覆)	3.45	3.46	$-0.01$	良好
トナーB (MP-1450被覆)	2.68	2.68	$+0.01$	良好
トナーC (N-32被覆)	3.26	3.28	$-0.02$	良好
トナーD (MP-1000被覆)	2.49	2.49	$\pm 0.00$	良好
トナーE (トスパール105被覆)	2.98	2.98	$\pm 0.00$	良好
トナーF (ルブロンL-2被覆)	3.11	3.11	$\pm 0.00$	良好
トナーG (N-70被覆)	2.58	2.61	$-0.03$	良好

【図1】

